



TEKNILLINEN TIEDEKUNTA

Elektrodimateriaalit jätevesien sähkökemiallisessa hapetuksessa

Tiia Sundbäck

YMPÄRISTÖTEKNIikka

Kandidaatintyö

Joulukuu 2020

TIIVISTELMÄ

Elektrodimateriaalit jätevesien sähkökemiallisessa hapetuksessa

Tekijä Tiia Sundbäck

Oulun yliopisto, Ympäristötekniikan tutkinto-ohjelma

Kandidaatintyö 2020, 35 s.

Työn ohjaajat yliopistolla: Tero Luukkonen, FT, Kuitu- ja partikkeliteknikan tutkimusyksikkö, Ville Kuokkanen, TkT, Kiertä Ympäristöpalvelut Oy

Jätevesien puhtausvaatimusten tiukentumisen seurauksena perinteisten puhdistusmenetelmien teho ei usein riitä vaatimusten täyttämiseen. Tämän vuoksi tulee etsiä uusia tehokkaita menetelmiä perinteisten menetelmien rinnalle. Tässä työssä tutustutaan kirjallisuuskatsauksen avulla sähkökemiallisen hapetuksen eli EO:n (electro-oxidation) mahdollisuuksiin jätevesien puhdistuksessa. Tiukentuneiden puhdistusmenetelmien myötä kiinnostus EO:ta kohtaan on viime vuosina kasvanut, joka näkyy tutkimuksien määrässä. Tutkimustietoa EO:sta siis löytyy hyvin, mutta menetelmä ei ole vielä vakiintunut käyttöön. Tämän vuoksi tutkielma on hyvin ajankohtainen. Tutkimuksen tavoitteena on antaa riittävät tiedot, jotta sen pohjalta voidaan suunnitella laboratoriomittakaavan EO-laitteisto.

EO:n avulla saadaan jätevesistä puhdistettua orgaanisia epäpuhtauksia elektrolyytisesti. Puhdistuminen voi tapahtua, joko suoraan anodin pinnassa, jota kutsutaan suoraksi sähkökemialliseksi hapetukseksi tai epäsuoran sähkökemiallisen hapettumisen avulla liuoksessa. EO:ssa on monia tekijöitä, jotka vaikuttavat vesien puhdistuksen lopputulokseen. Keskeisimpiä ovat olosuhteiden optimointi ja oikea elektrodimateriaalin valinta. Olosuhteiden optimoinnissa keskeisimpiä tekijöitä ovat pH, virrantiheys sekä reaktioaika. Hapetus aloitetaan usein neutraaleista tai happamista olosuhteista. Parhaisiin puhdistustuloksiin pääsy suhteellisen lyhyessä ajassa vaatii korkean virrantiheyden. Tästä seuraa suuri energiankulutus, joka on yksi EO-menetelmän haasteista. Yleisesti käytetty puhdistusaika laboratoriomittakaavan laitteistolle on kaksi tuntia.

Elektrodimateriaaleja on tutkittu useita erialaisia. Näistä keskeisimpiä ovat boorilla seostettu timantti (engl. boron-doped diamond, BDD), sekoitetut metallioksidit (engl. mixed metal oxide, MMO), jalometallit kuten platina, lyijyoksidi elektrodit sekä hiili- ja

grafiitti elektrodit. Tässä työssä läpikäytyjen tutkimusten perusteella parhaita ovat BDD- ja MMO-materiaalit. Molempien avulla on saatu hyviä tuloksia väriaineiden poistossa sekä orgaanisen aineen hajottamisessa. Joissain tutkimuksissa BDD-materiaalit osoittivat myös hyviä tuloksia typpiyhdisteiden poistumiseen jätevesistä.

Asiasanat: elektrolyysi, sähkökemiallinen hapetus, elektrodimateriaalit, jätevedenpuhdistus

ABSTRACT

Electrode materials in electrochemical oxidation of wastewaters

Tiia Sundbäck

University of Oulu, Degree Program of Environmental Engineering

Bachelor's thesis 2020, 35 pp.

Supervisors at the university: Tero Luukkonen, Ph.D., Fibre and Particle Engineering Research Unit, Ville Kuokkanen, D.Sc. (Tech.), Kiertö Ympäristöpalvelut Oy

As a result of the tightening quality requirements for wastewater, the efficiency of traditional treatment methods will not be sufficient. Therefore, new effective methods must be sought alongside traditional methods. This work will explore the possibilities of electrochemical oxidation in wastewater purification. Along with the tightened cleaning requirements, interest in EO has grown in recent years, which can be seen in the number of published studies. Research information on the electrochemical oxidation method is therefore well founded, but the method has not yet been established in large-scale use. Consequently, this literary survey is very topical. The target of the study is to provide sufficient data to build an experimental scale EO hardware.

Organic compounds in wastewaters can be removed electrolytically by electrochemical oxidation. Removing can occur either directly on anode surface, which is called direct anodic oxidation, or by indirect electrochemical oxidation in solution. There are many factors in EO that influence the outcome of water purification. The most important are the optimization of conditions and the correct choice of electrode material. The central factors in optimizing conditions are pH, current density, and reaction time. Oxidation often begins from neutral or acidic conditions. To achieve good treatment results in a relatively short time requires a high current density. This causes high energy consumption, which is one of the EO method challenges. Treatment time for EO is typically two hours.

Different kind of electrode materials have been researched. Among these the most central are boron doped diamond (BDD), mixed metal oxide (MMO), noble metal like platinum, lead oxide electrode, and carbon or graphite electrodes. Materials, which give the best results based on this thesis, are BDD and MMO. Both give good results in colour

removal and removal of organic compounds. Some research shows also good results in nitrogen removal by BDD material.

Keywords: electrolysis, electrochemical oxidation, electrode materials, wastewater treatment

SISÄLLYSLUETTELO

1 Johdanto	7
2 Jätevesienkäsittely menetelmät ja niiden ongelmat	9
3 Sähkökemiallinen hapetusmenetelmä	11
3.1 Menetelmän periaate	11
3.2 Edut ja haasteet	14
4 Elektrodimateriaalit.....	16
4.1 Aktiiviset ja ei-aktiiviset elektrodit.....	16
4.2 Katodin merkitys.....	17
4.3 Erilaisia materiaaleja.....	18
4.4 Materiaalien hyvät ja huonot puolet.....	26
5 Käytännön toteutus.....	28
5.1 Laitteisto.....	28
5.2 Kustannukset	30
Johtopäätökset	33
LÄHDELUETTELO.....	34

MERKINNÄT JA LYHENTEET

EO	Sähkökemiallinen hapetus (electro-oxidation)
EC	Elektrokoagulaatio (electrocoagulation)
EF	Elektro-Fenton (Electro-Fenton)
COD	Kemiallinen hapenkulutus (chemical oxygen demand)
BOD	Biologinen hapenkulutus (biological oxygen demand)
TOC	Orgaanisen hiilen kokonaismäärä (total organic carbon)
BDD	Boorilla seostettu timantti (boron dropped diamond)
MMO	Seosmetallioksidi (mixed metal oxide)
AOP	Edistykselliset hapetusprosessit (advanced oxidation process)
TKN	Kjeldahlin typen kokonaismäärä (total kjeldahl nitrogen)

1 JOHDANTO

Puhdas vesi on yksi elämän perusvaatimuksista niin ihmisille kuin eläimillekin. Maapallon pinta-alasta 71 % on veden peitossa, mutta vain 2–3 % tästä on juomakelpoista makeaa vettä. (Kuokkanen 2016a s. 17) Maailmanlaajuisesti puhtaan veden kysyntä kasvaa koko ajan ja tämän seurauksena täytyy jatkuvasti kehittää uusia tehokkaampia menetelmiä jätevesienpuhdistamiseen. (Flora ym. 2019)

Jätevedenpuhdistusmenetelmät koostuvat kemiallisesta, fysikaalisesta ja biologisesta puhdistuksesta sekä niiden yhdistelmistä. Perinteisesti jätevedenpuhdistusmenetelmät voidaan jakaa puhdistustason mukaan alustavaan, primääriseen, sekundääriseen ja tertiääriseen tai kehittyneeseen jätevedenkäsittelyyn. (Sonune & Ghate 2004) Näiden menetelmien avulla ei kuitenkaan saada poistettua kaikkia haitallisia yhdisteitä tai patogeenisia mikrobeja jätevesistä. Tämän vuoksi kehitellään jatkuvasti uusia puhdistustekniikoita, joiden pyrkimyksenä on päästä tarvittavan hyviin puhdistustuloksiin. Uusia menetelmiä kehitellään vanhojen menetelmien rinnalle, mutta niillä ei ole tarkoitus täysin korvata perinteisiä menetelmiä. Yksi kiinnostava tekniikka on sähkökemiallinen käsittely, jota tässä työssä käsitellään. (Bhatnagar ym. 2015)

EO-menetelmä (engl. electro-oxidation, EO) on sähkökemiallinen puhdistusmenetelmä, jonka avulla jätevesistä on saatu hajotettua erilaisia orgaanisia epäpuhtauksia sekä desinfioitua juoma- ja yhdyskuntavesiä. Lisäksi EO-menetelmää on käytetty onnistuneesti teollisuusjätevesien puhdistamiseen. EO-menetelmää on kannattavaa käyttää yhdessä biologisten ja fysikaalis-kemiallisten menetelmien kanssa. (Bhatnagar ym. 2015)

Tämä kandidaatintyö keskittyy sähkökemialliseen hapetusmenetelmään jätevesienkäsittelyssä. Työ on tehty yhteistyössä Kierto Ympäristöpalvelut Oy:n kanssa ja sen tavoitteena on antaa yritykselle riittävät tiedot kokeellisen laitteiston rakentamiseen. Alussa käydään lyhyesti läpi erilaisia jätevesienpuhdistuksessa käytettäviä menetelmiä, jonka jälkeen työssä keskitytään sähkökemialliseen hapetukseen. Siinä perehdytään EO-menetelmän perusideaan ja tuodaan lyhyesti esille EO:ssa tapahtuvia kemiallisia rektioita. Kirjallisuuskatsauksen päätavoitteena on selvittää, minkälaisia elektrodimateriaaleja kyseisessä menetelmässä voidaan käyttää ja vertaillaan niiden ominaisuuksia keskenään. Lisäksi työssä esitellään eri käytännön ratkaisuja, joiden

avulla laitteisto voidaan toteuttaa. Tutkielmassa on käsitelty energiankulutukseen ja kustannuksiin liittyviä asioita, joka auttaa kokonaisuuden hahmottamisessa.

2 JÄTEVESIENKÄSITTELY MENETELMÄT JA NIIDEN ONGELMAT

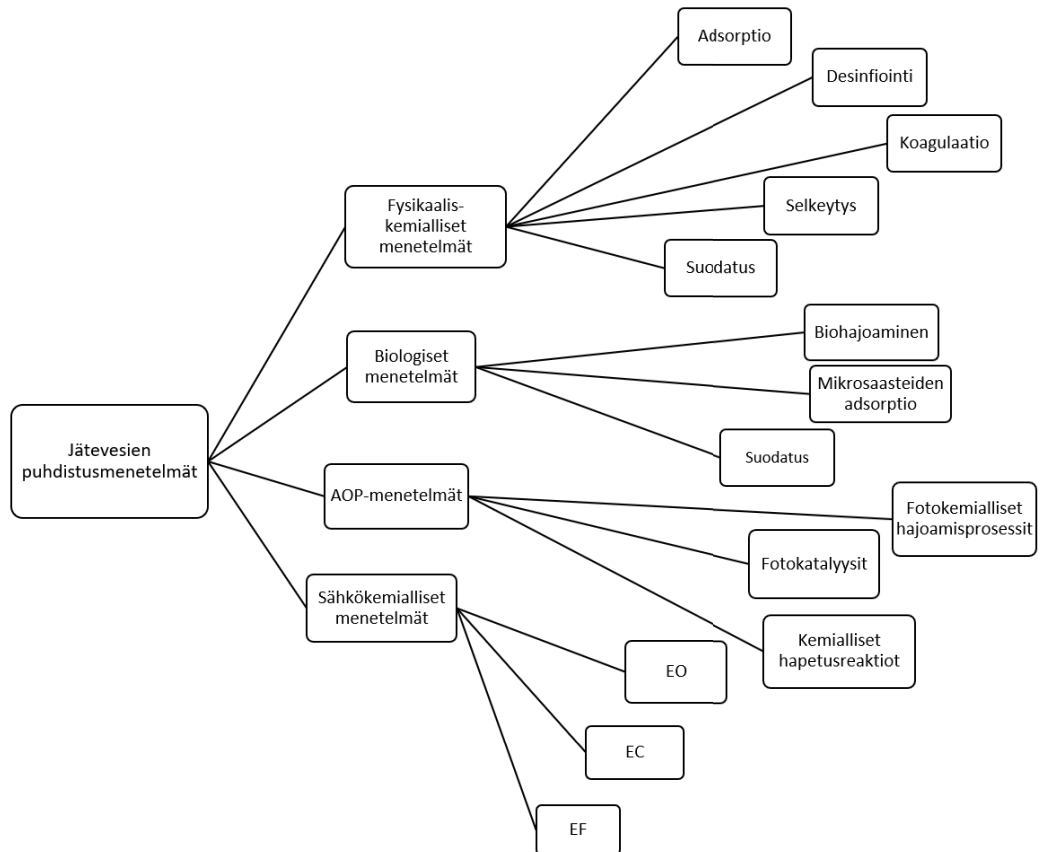
Teolliset jätevedet sisältävät yleensä sekä orgaanisia että epäorgaanisia yhdisteitä, minkä vuoksi jätevesien puhdistus on haastavaa. Millään yksittäisellä puhdistusmenetelmällä ei päästä tarvittavaan puhtaustasoon, vaan erilaiset jätevedet tulee käsitellä niille sopivimmalla menetelmällä epäpuhtauksien luonne ja pitoisuus huomioiden. (Brillas ym. 2014) Erilaisia menetelmiä ovat esimerkiksi fysikaalis-kemialliset menetelmät, kemialliset menetelmät, biologiset menetelmät, edistykselliset hapetusprosessit ja sähkökemialliset menetelmät. (Brillas & Martínez-Huitlea 2009)

Fysikaalis-kemialliset jätevedenpuhdistusmenetelmät ovat yksi perinteisistä puhdistusmenetelmistä. Yleisimpiä jätevesien fysikaalis-kemiallisia puhdistustapoja ovat koagulaatio, flokkulaatio, selkeytys, suodatus ja desinfiointi. (Hokajärvi ym. 2018 s. 37)

Biologinen käsittely perustuu mikrobien toimintaan, jotka hajottavat jätevesien epäpuhtauksia (Hokajärvi ym. 2018 s. 44). Se on halpa ja toimiva menetelmä, jos jätevedet sisältävät pääosin orgaanista ainetta. Biologisella käsittelyllä ei kuitenkaan saada monia myrkyllisiä ja hitaasti hajoavia yhdisteitä poistettua riittävästi. (Brillas ym. 2014)

Kemiallisessa menetelmissä, kuten hapetuksessa kloorin, otsonin tai vetyperoksidin avulla, voidaan hajottaa orgaanisia epäpuhtauksia haitattomiksi tai vähemmän haitalliseksi tuotteiksi. Ongelmana tässä menetelmässä on, että joissain tilanteissa reaktion välituotteet jäävät liuokseen, jossa ne voivat aiheuttaa samanlaisen tai jopa korkeamman toksisuuden mitä alkuperäiset yhdisteet. Tällöin ongelman poistamiseksi tarvitaan edistyksellisiä hapetusprosesseja (engl. advanced oxidation processes, AOP). Nämä perustuvat pääosin erittäin reaktiivisten yhdisteiden muodostamiseen, jotka reagoivat kohteena olevan epäpuhtauden kanssa. Yksi tällainen on hydroksyyliiradikaali, joka on erittäin voimakas hapetin. Tämän avulla voidaan hapettaa useimmat orgaaniset ja organometalliset epäpuhtaudet niin, että ne mineralisoituvat hiilidioksidiksi, vedeksi ja muiksi epäorgaanisiksi ioneiksi. (Brillas ym. 2014) Kuvassa 1 ei ole erikseen luokiteltu kemiallisia menetelmiä sillä, useita siihen liittyviä menetelmiä kuten hapetus ja hypokloriitti voidaan luokitella desinfioinnin alle.

Sähkökemiallisiin menetelmiin luokitellaan tässä tutkielmassa käsiteltävän EO-menetelmän lisäksi muitakin menetelmiä, kuten elektrokoagulaatio (engl. electrocoagulation, EC), sähkökemiallinen pelkistys ja elektro-Fenton (engl. Electro-Fenton, EF). Osa sähkökemiallisiin menetelmiin luokitelluista menetelmistä kuuluvat myös AOP-menetelmiin. Tällaisia ovat yllämainituista sähkökemiallinen hapetus ja elektro-Fenton. (Brillas & Martínez-Huitlea 2009) Kuvasta 1 voidaan nähdä kootusti erilaisia jätevesien puhdistusmenetelmiä ja niissä käytettyjä puhdistustekniikoita.



Kuva 1: Esimerkkejä jätevesien puhdistusmenetelmistä eri tekniikoilla. (mukaillen Brillas & Martínez-Huitlea 2009; Hokajärvi ym. 2018 s.55)

3 SÄHKÖKEMIALLINEN HAPETUSMENETELMÄ

Sähkökemiallinen hapetusmenetelmä on yksi AOP-menetelmistä. EO-menetelmän perusidea on, että haitallisia orgaanisia yhdisteitä hapetetaan yksinkertaisiksi epäorgaanisiksi yhdisteiksi kuten CO_2 ja H_2O . (Shestakova & Sillanpää 2017) Pelkkä EO-menetelmä jätevesien puhdistuksessa ei kuitenkaan riitä, ja usein myrkyllisiä orgaanisia yhdisteitä hapettaessa reaktiossa syntyy biologisesti hajoavia yhdisteitä, jotka voidaan edelleen käsitellä biologisella käsittelyllä. (Ferro & Martínez-Huitle 2006) EO-menetelmää sanotaan ympäristöystävälliseksi menetelmäksi, sillä siinä puhdistukseen ei tarvita kemikaaleja (Alvarez-Guerra ym. 2011).

3.1 Menetelmän periaate

EO-menetelmässä jätevesien epäpuhtaudet voivat tuhoutua kahdella eri tavalla, suoralla tai epäsuoralla sähkökemiallisella hapetusmenetelmälläⁱ. Käytännössä nämä mekanismit voivat tapahtua joko yhtäaikaaisesti tai erikseen. Jossain kirjallisuudessa suoraa hapettumista kutsutaan myös anodiseksi hapettumiseksi ja epäsuoraa hapettumista välilliseksi hapettumiseksi. (Bhatnagar ym. 2015)

Sähkökemiallisen hapetuksen onnistuminen EO-menetelmässä riippuu kolmesta eri tekijästä. Ensimmäinen tekijä on veden tai mahdollisten epäsuorien hapettimien adsorboituminen elektrodin pintaan. Artolin (2008) mukaan kemiallisessa adsorboitumisessa molekyyli sitoutuu pintaan kemiallisten sidosten avulla, kun taas fysikaalisessa adsorptiossa molekyyli kiinnittyy pintaan Van der Waals vuorovaikutusten vuoksi. Toisena tekijänä on anodimateriaalin luonne. Elektrodimateriaalit jaetaan niiden aktiivisuuden mukaan aktiivisiin ja ei aktiivisiin materiaaleihin. Elektrodien aktiivisuus liittyy vuorovaikutukseen hydroksyyli-radikaalien ja anodin välillä (Shestakova & Sillanpää 2017). Se kumpaan ryhmään materiaali kuuluu, vaikuttaa hapetuksessa tapahtuvaan reaktioon. Kolmantena on epäpuhtauksien ja hapen välinen kilpailu anodilla hapettumisesta. Tämä riippuu näiden aineiden normaalipotentialiarvoista. (Ferro & Martínez-Huitle 2006)

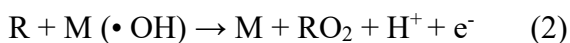
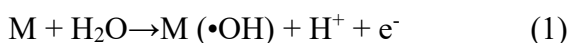
ⁱ Sähkökemian ja elektrolyysin peruseräatteen on esitetty esimerkiksi Leena Turpeenojan kirjassa Mooli 4: Materiaalit ja teknologia.

Suorassa EO:ssa epäpuhtaudet adsorboituvat ensin anodin pintaan, jonka jälkeen ne hapettuvat. Reaktiossa vedestä muodostuu anodilla hydroksyyiliradikaaleja. Tähän reaktioon ei osallistu muita aineita, kuin hapettumisessa irtoava elektroni. (Cerisola & Panizza 2009)

Jätevesien puhdistuksessa suoralla EO:lla on kaksi päämenetelmää. Sähkökemiallisessa konversiossa huonosti hajoavat orgaaniset aineet muunnetaan biohajoaviksi yhdisteiksi, kun taas sähkökemiallisessa hapettamisessa epäpuhtaudet mineralisoituvat kokonaan vedeksi, hiilidioksidiksi ja epäorgaaniksi ioneiksi. Molemmista tavoista hajoaminen tapahtuu aktiivisen hapen, kuten esimerkiksi hydroksyyiliradikaali, vaikutuksesta. Lisäksi molemmista tavoista elektrolyysissä tulee käyttää korkeita jännitteitä, joka aiheuttaa kilpailun hapen muodostumisreaktion kanssa. (Cerisola & Panizza 2009; Martínez-Huitle ym. 2015)

Suora sähkökemiallinen hapetus saadaan tapahtumaan sähkövirran avulla aineille, joilla on hapen potentiaaliarvoa pienemmät potentiaalit. Tämä vaatii, että tapahtuvilla reaktioilla on riittävän nopea kinetiikka. Näin ei kuitenkaan usein ole, sillä anodimateriaaleilla elektrokatalyyttinen aktiivisuus yleensä laskee reaktion edetessä ja samalla reaktionopeus pienenee. Kun reaktiot tapahtuvat hitaasti, anodin pinnalle pääsee kerrostumaan polymeerikerros. Polymeerikerroksen muodostuminen aiheuttaa anodin pinnan passivoitumista, jota kutsutaan myrkytysilmiöksi. (Cerisola & Panizza 2009)

Myrkytysilmiö voidaan välttää toteuttamalla hapetus hapen potentiaalia vastaavilla jännitteen ja virran arvoilla, jolloin polymeerikerrosta ei pääse muodostumaan, sillä vesimolekyyli adsorboituu ensin anodin pintaan, jossa se sitten hapettuu hydroksyyiliradikaaliksi reaktio (1) mukaan. Hydroksyyiliradikaalit ovat hyvin lyhytikäisiä, niiden puoliintumisaika on vain 10^{-9} sekuntia (Boveris 1998). Tämän vuoksi ne reagoivat nopeasti orgaanisten epäpuhtauksien kanssa reaktion (2) mukaisesti, jolloin anodin pinta palautuu ennalleen eikä polymeerikerrosta pääse muodostumaan.



missä M kuvaa anodia ja R orgaanista ainetta, e^- on elektrodi, H^+ on vetyioni ja OH^\cdot on hydroksyyliiradikaali. Kun hapetus suoritetaan myrkytysilmiön välttämiseksi veden potentiaalilla, tapahtuu samanaikaisesti hapen muodostumisreaktio, joka on ei-toivottu reaktio. Hapen muodostuminen heikentää reaktion tehokkuutta. Elektrodimateriaalilla on suuri vaikutus reaktion tehokkuuteen, toiset materiaalit suosivat aiemmin mainittua sähkökemiallista reaktiota aktiivisen hapen läsnäollessa, kun taas toiset suosivat sähkökemiallista hapettumista hydroksyyliiradikaalien avulla. Lisäksi elektrodimateriaali vaikuttaa siihen, tapahtuuko yhtälön (5) mukaista hapenmuodostumis-reaktiota vai ei. Eri materiaalit on jaettu reaktiomekanismin perusteella kahteen luokkaan: aktiiviset ja ei-aktiiviset elektrodit. (Cerisola & Panizza 2009) Näistä tarkemmin seuraavassa kappaleessa, joka keskittyy elektrodimateriaaleihin.

Elektrokatalyyttiseen aktiivisuuteen vaikuttavat anodipinnan adsorptio-ominaisuudet, orgaanisten aineiden pitoisuudet sekä orgaanisten yhdisteiden ja niiden hajoamisen seurauksena syntyvien välituotteiden luonne. Elektrokatalyyttinen aktiivisuus laskee selvimmin sellaisten jätevesien kohdalla, joissa on korkeat orgaaniset pitoisuudet ja jotka pitävät sisällään fenoleita. Mikäli anodilla on heikko adsorptiokyky ja inertit pinnat, ei elektrokatalyyttinen aktiivisuuden lasku ole niin selkeästi havaittavissa. Hyvä esimerkki tällaisesta materiaalista ovat BDD-elektrodit. (Cerisola & Panizza 2009)

Jätevesissä on monia aineita, jotka voivat toimia hapettimina epäsuorassa EO:ssa. Epäsuorassa EO:ssa itse vesi ei hapetu vaan, elektrolyysin avulla anodin pinnalla tapahtuu jokin välillisen aineen hapetusreaktio, joka sitten toimii hapettajana anodin ja epäpuhtauden välillä. Usein jätevedet sisältävät klorideja, jonka vuoksi kloorin hapettuminen ja sen hapetus tuotteiden toimiminen epäpuhtauksien välillisenä hapettajana on yksi eniten tutkituista systeemeistä. Kloridit muuttuvat hapettuessaan joko klooriksi, hypokloorihapoksi ja / tai hypokloriitiksi riippuen pH:sta. Hapettuminen voi tapahtua anodin lähellä tai liuoksessa. (Martínez-Huitle ym. 2015)

Jätevedet voivat sisältää myös muita aineita kloridien lisäksi, jotka hapettuvat epäsuorassa EO:ssa. Metallien redox-parit voivat toimia hapettimina etenkin, jos kyseessä on happamia myrkyllisiä aineita sisältäviä jätevesiä. Redox-pari voi olla esim. Ag^{2+}/Ag^+ . Metalleja käytettäessä metalli-ioni hapetetaan anodilla stabiilista hapetusasteesta reaktiiviseen hapetusasteeseen, joka voi hapettaa orgaanisia epäpuhtauksia. Lisäksi tässä reaktiossa voi syntyä myös hydroksyyliiradikaaleja, jotka

voivat hapettaa orgaanisia epäpuhtauksia. (Ferro & Martínez-Huitle 2006; Martínez-Huitle ym. 2015)

3.2 Edut ja haasteet

Yksi EO-menetelmän hyödyistä on, että EO:ssa ei synny erilaisia sekundäärisiä jätevirtoja, joita perinteisissä ja muissa AOP-menetelmissä syntyy. Tällaisia sekundäärisiä jätevirtoja ovat esimerkiksi erilaiset lietteet, joita syntyy biologisessa jätteidenkäsittelyssä ja Fentonin reaktiossa. EO-menetelmässä ei myöskään tarvita ylimääräisiä kemikaaleja, sillä prosessi toimii sähköän avulla ja teollisuuden jätevesissä on luonnostaan korkea sähköjohtavuus. Lisäksi EO laitteisto vie vähemmän tilaa kuin esimerkiksi biologisessa käsittelyssä vaadittava laitteisto ja sen hallinta on automaation avulla helppoa. EO:n avulla voidaan hapettaa erilaisia jätevesissä esiintyviä myrkyllisiä epäpuhtauksia ja mikrobeja. Lisäksi sitä voidaan hyödyntää muilla menetelmillä vaikeasti käsiteltäviin sameisiin ja värillisiin jätevesiin. (Shestakova & Sillanpää 2017)

EO-menetelmässä on myös haasteita, kuten veden vaahtoutuminen ja elektrodimateriaalien polarisaatio, korroosio ja passivoituminen. Lisäksi menetelmän taloudellisuus ja suuri energiankulutus sekä haitallisten sivutuotteiden syntyminen aiheuttavat omat haasteensa. Vaahtoutuminen aiheutuu reaktiossa tapahtuvasta kaasun muodostumisesta ja jätevesissä olevista luontaisista tai keinotekoisista pinta-aktiivisista aineista. Vaahto aiheuttaa ongelmia, sillä se tukkii elektrodipintojen aktiiviset kohdat, mikä heikentää menetelmän tehokkuutta. EO- menetelmässä voi syntyä haitallisia sivutuotteita, joiden muodostumista on vaikea kontrolloida. Tällaisia ovat esimerkiksi klooratut sivutuotteet (ClO_3^- ja ClO_4^-), joita syntyy klooripitoisten jätevesien käsittelyssä. (Shestakova & Sillanpää 2017; Yang & Hoffmann 2016)

Elektrodien korroosiota aiheuttavat anodilla hapettumisen ohella tapahtuvat ei-toivotut reaktiot. Tällaisia reaktioita ovat esimerkiksi hapen muodostumisreaktio, anodimateriaalin liukeneminen tai kloridi-ioneja sisältävässä liuoksessa myrkyllisen kloorikaasun muodostuminen. Korroosiota voidaan ehkäistä valitsemalla materiaaliksi korroosion kestäviä elektrodimateriaaleja. Tällaisia ovat Pt-, MMO- ja BDD-materiaalit, kun taas PbO_2 - sekä hiili- ja grafiittielektrodeilla on huono korroosionkestävyys. Elektrodien polarisaatio aiheutuu aineiden hitaasta kulkeutumisesta elektrodeille ja kaasun kertymisestä elektrodin pinnalle. EO-menetelmässä tapahtuvissa reaktioissa voi

myös syntyä polymeerejä ja oligomeerisiä yhdisteitä, jotka puolestaan aiheuttavat vaahdon tapaan elektrodipintojen passivoitumista. Passivoitumista ja polarisaatiota voidaan ehkäistä voimakkaan sekoituksen avulla. (Shestakova & Sillanpää 2017; Yang & Hoffmann 2016)

Menetelmässä on myös taloudellisia haasteita, sillä elektrodimateriaalien kustannukset ovat usein hyvin suuria. Koko ajan pyritään kuitenkin tutkimaan ja kehittämään materiaaleja, joiden avulla saataisiin muodostettua edullinen ja toimiva reaktori. Energiankulutus EO-prosessissa on suuri (50–1000 kWh/kg COD) verrattuna esimerkiksi biologiseen jätevesienkäsittelyyn (3 kWh/kg COD). Tämä vaikuttaa menetelmän ympäristöystävällisyyteen ja taloudellisuuteen. (Yang & Hoffmann 2016)

Ongelman ratkaisuksi Alvarez-Guerra ym. (2011) on tutkinut uusiutuvan energian, kuten aurinkoenergian hyödyntämistä virtalähteenä. Aurinkoenergiaa käyttämällä saataisiin menetelmästä entistä ympäristöystävällisempi. Itse sähkön tuotanto olisi ympäristöystävällistä ja moduulien suoralla kytkennällä reaktoriin voitaisiin välttää akkujen hankinta. Tämä olisi taloudellisesti kannattavaa ja samalla välttyttäisiin akkujen valmistuksen ympäristöhaitoilta. Ilman akkuja prosessia voitaisiin käyttää korkealla hyötysuhteella ja käyttö helpottuisi, kun lataukselle ei tarvita erillistä tilaa.

4 ELEKTRODIMATERIAALIT

Erilaisia elektrodimateriaaleja ja niiden toimivuutta EO-menetelmässä on tutkittu. Tällaisia elektrodimateriaaleja ovat jalometallit, lyijyoksidi elektrodit, seosmetallioksidit (MMO), boorilla seostettu timantti (BDD), hiili- tai grafiitti elektrodit. Näistä kuitenkin yleisimmin käytettyjä ovat MMO ja BDD, sillä tämän hetken tutkimusten mukaan ne toimivat parhaiten. Materiaalien toimivuutta mitataan yleisesti kemiallisen hapenkulutuksen eli COD:n (engl. chemical oxygen demand) avulla, sillä se kuvaa orgaanisen aineen määrää jätevesissä (Oravainen 1999). EO:ssa käytettävät elektrodimateriaalit on jaettu aktiivisiin ja ei-aktiivisiin niiden elektrokatalyyttisten ominaisuuksien perusteella. (Shestakova & Sillanpää 2017)

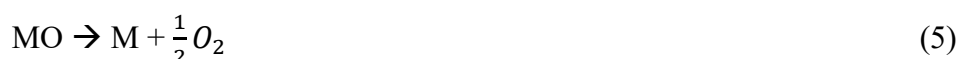
4.1 Aktiiviset ja ei-aktiiviset elektrodit

Kaikissa tapauksissa, riippumatta elektrokatalyyttisistä ominaisuuksista, suora sähkökemiallinen hapetusreaktio alkaa samalla tavalla. Vesimolekyylit adsorboituvat anodin pintaan, jonka jälkeen ne hapettuvat ja muodostuu hydroksyyli-radikaaleja yhtälön (1) mukaisesti. Anodimateriaalilla on merkittävä vaikutus adsorboituneiden hydroksyyli-radikaalien reaktiivisuuteen, sillä reaktiomekanismi on hieman erilainen riippuen materiaalin ominaisuuksista. (Ferro & Martínez-Huitle 2006)

Aktiivisilla elektrodeilla anodin ja hydroksyyli-radikaalin välillä on vahva vuorovaikutus. Tällöin absorboidut hydroksyyli-radikaalit ovat vuorovaikutuksissa anodin kanssa alla olevan reaktio yhtälön mukaisesti (3). (Ferro & Martínez-Huitle 2006)

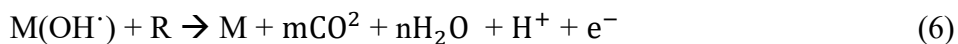


Aktiivisilla elektrodeilla redox-pari MO/M toimii orgaanisten epäpuhtauksien hapettajana reaktioyhtälön (4) mukaisesti. Saman aikaisesti tapahtuu ei-toivottu hapenmuodostumis reaktio (5), joka on seurausta reaktiossa (3) muodostuneen MO:n hajoamisesta.



Yllä olevissa reaktioissa R kuvaa orgaanista yhdistettä ja O_2 on happimolekyyli. (Ferro & Martínez-Huitle 2006) Tutkituimmista materiaaleista aktiivisia ovat ainakin Pt, IrO_2 ja RuO_2 (Brillas & Martínez-Huitlea 2009).

Ei-aktiivisilla elektrodeilla elektrodimateriaalin ja hydroksyyliiradikaalien välinen vuorovaikutus on heikko. Tällöin orgaanisten epäpuhtauksien tuhoutuminen vesimolekyylien hapettumisen jälkeen tapahtuu hydroksyyliiradikaalien välityksellä yhtälön (6) mukaisesti, jonka seurauksena syntyy usein täysin hapettuneita reaktiotuotteita kuten hiilidioksidia. Tämäkin reaktio kilpailee hapen reaktion kanssa, jossa hydroksyyliiradikaaleista syntyy sivutuotteena happea yhtälön (7) mukaisesti ilman, että anodin pinta osallistuu reaktioon. (Ferro & Martínez-Huitle 2006)



Ei-aktiivinen elektrodi ei siis itse osallistu reaktioon eikä siinä ole aktiivisia kohtia, joihin tuotteet ja reagenssit voisivat adsorboitua vesimolekyylien hapettumisen jälkeen. Ei-aktiivinen elektrodi toimii reaktiossa vain inerttinä substraattina ja nieluna elektrodeille. (Ferro & Martínez-Huitle 2006) Tällaisia yleisimmin tutkittuja materiaaleja ovat PbO_2 , SnO_2 and BDD (Brillas & Martínez-Huitlea 2009).

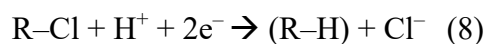
4.2 Katodin merkitys

Katodin merkitystä EO:ssa on tutkittu paljon vähemmän kuin anodin, sillä sen rooli ei ole niin suuri. Aina katodilla ei tapahdu merkittäviä reaktioita, mutta niiden mahdollisuus tulee huomioida. Katodilla tapahtuvassa pelkistymisessä syntyvien tuotteiden määrä ei ole usein suuri, mutta ne täytyy huomioida, sillä joskus pelkistymisessä syntyvät tuotteet voivat olla myrkyllisiä. EO:ssa katodilla ei tapahdu suoraan liuoksessa olevien epäpuhtauksien pelkistymistä, mutta anodin reaktioista syntyvät sivutuotteet voivat reagoida katodilla muodostaen mahdollisesti haitallisia tuotteita. (Martínez-Huitle ym. 2015)

Jätevesienpuhdistuksessa tapahtuvat pelkistymisreaktiot voidaan jakaa kahteen päätyyppiin. Pelkistyminen voi tapahtua suoran katodin pinnassa tai epäsuorasti elektronien muodostumisen kautta muodostaen H_2O_2 molekyyliä. Näiden lisäksi on

joitakin vähemmän tunnettuja mekanisme. Esimerkki tällaisesta on reaktiivisten happiyhdisteiden (engl. reactive oxygen species, ROS) katodinen muodostuminen samanaikaisesti hapen pelkistymisen (engl. oxygen reduction reaction, ORR) kanssa. Kyseinen mekanismi on hyvin monimutkainen prosessi, joka on riippuvainen käytetystä katodimateriaalista. Tämän vuoksi sen yksityiskohtia ei vielä tunneta. (Martínez-Huitle ym. 2015)

Suoraan katodin pinnassa tapahtuva pelkistyminen perustuu vetyioneihin. Katodilla muodostuu vetyioneja, joita voidaan hyödyntää erilaisten halogeenien poistamiseen. Esimerkiksi liuoksessa olevat negatiiviset kloori atomit, jotka ovat sitoutuneet kovalenttisesti hiilirakenteeseen voivat pelkistyä katodilla negatiivisiksi kloridi-ioneiksi ja hiilivetyketjuksi reaktioyhtälön (8) mukaisesti:



jossa R kuvaa hiilivetyketjua. Suora katodireaktio voi tapahtua samanaikaisesti sekä suoran että epäsuoran anodireaktion kanssa. Katodilla tapahtuvassa epäsuorassa mekanismissa happi pelkistyy, jonka seurauksena muodostuu H_2O_2 molekyylejä. Näitä voidaan hyödyntää hapetuskyvyn parantamiseen. Epäsuora pelkistäminen liittyy kuitenkin lähemmin EF-menetelmään ja EO-menetelmässä pelkistyminen tapahtuu usein suoraan katodin pinnassa. (Martínez-Huitle ym. 2015)

4.3 Erilaisia materiaaleja

Eräässä tutkimuksessa öljyteollisuuden jätevesiä puhdistettiin käyttäen anodina Ti/Pt^{ii} -tai BDD-elektrodia, kun taas katodimateriaalina käytettiin titaania. Kokeessa oli käytössä kaksi erilaista reaktoria. Toinen oli panosreaktori ja toinen jatkuvatoiminen virtausreaktori. Tutkimus osoitti, että materiaalista riippumatta parhaisiin tuloksiin päästiin virtausreaktorin avulla, jossa 1 litran säiliöstä kierrätettiin jätevettä 0.5 litran reaktoriin virtausnopeudella 310 l/h. Virtausreaktorissa oli pyöreät, 63.6 cm^2 kokoiset, levymäiset elektrodit, joiden etäisyys toisistaan oli 1,2 cm. Panosreaktorissa puolestaan oli levymäiset neliön muotoiset elektrodit, joiden pinta-ala oli 15 cm^2 . Reaktoreilla

ⁱⁱ Titaanilevy, joka päällystetty platinalla

kokeiltiin eri virrantiheyden arvoja, jotka olivat 15 mA/cm, 30 mA/cm ja 60 mA/cm. (da Silva ym. 2018)

Panosreaktorilla Ti/Pt anodilla paras COD:n poisto arvo (84 %) saavutettiin 60 mA/cm virrantiheyden arvolla, mutta lähes sama COD:n arvo (82 %) saavutettiin 15 mA/cm virrantiheydellä. Kun taloudelliset seikat huomioidaan, paras virrantiheyden arvo tässä tilanteessa on 15 mA/cm, sillä suuremmalla virrantiheydellä ei saavuteta merkittävää hyötyä. Huomionarvoinen seikka on, että virrantiheydellä 30 mA/cm tapahtui merkittävä COD:n poistumisen lasku. Tämä johtui haitallisesta sivureaktiosta eli hapenmuodostumisesta. Tätä suuremmilla virrantiheyden arvoilla saavutettiin parempi puhdistustulos, joka johtui aktiivisten klooriyhdisteiden muodostumisesta. Hapenmuodostumista ei virtausreaktorissa tapahdu, jonka takia siinä paras tulos saavutettiin 60 mA/cm virrantiheyden arvoilla. (da Silva ym. 2018)

BDD-anodeilla panosreaktorilla ei tapahdu samanlaista hapen muodostumisreaktiota kuin MMO-anodeilla. Näin ollen virrantiheyden kasvaessa myös COD:n poistamisprosentti paranee. Tutkimuksessa parhaat arvot saavutettiin virrantiheydellä 60 mA/cm. Virtausreaktorilla täydellinen COD:n poisto saavutettiin samalla virrantiheydellä kuin panosreaktorilla, mutta vielä lyhyemmässä ajassa. (da Silva ym. 2018)

Awang ym. (2009) tekemässä tutkimuksessa selvitettiin Pulau Burungin kaatopaikan suotovesien käsittelyä levymäisten grafiittielektrodien avulla. Suotovedessä on suuria COD- ja ammoniumpitoisuuksia, joita pyritään poistamaan EO:n avulla. Käytössä oli 0,6 litran panosreaktori, jossa oli pinta-alaltaan 29 cm² kokoisia grafiittielektrodeja. Grafiittielektrodit valikoituivat niiden edullisuuden vuoksi. Tutkimuksessa huomattiin, että grafiittimateriaalin ongelma on korroosio. Korroosiota esiintyi voimakkaasti, kun epäpuhtauksien pitoisuudet olivat pieniä ja virrantiheyden arvo suuri. Se voitiin kuitenkin välttää valitsemalla reaktioon oikeanlaiset olosuhteet taulukon 1 mukaisesti. Tällöin päästiin parhaaseen tulokseen COD:n poiston (68 %), BOD:n poiston (69,8 %) ja värinpoiston suhteen (83,7 %). Tutkimus osoitti, että grafiittielektrodit eivät olleet kyllin tehokkaita laskemaan tarvittavasti COD- ja ammoniumpitoisuuksia sekä nostamaan BOD/COD-suhdetta.

Teollisuuden jätevesien puhdistuksessa haasteita aiheuttavat usein niiden sisältämät väriaineet. Väriaineiden poistoa on tutkittu EO-menetelmän avulla erilaisilla

elektrodimateriaaleilla. Tällaisia anodimateriaaleja ovat mm. PbO_2 , MMO ja BDD. (He & Zhou 2008 & Sillanpää ym. 2011)

He & Zhou:n (2008) tekemässä tutkimuksessa selvitettiin PbO_2 anodin avulla väriainetta (kationinen punainen X-GRL) sisältävien jätevesien puhdistusta. Tutkimuksessa käytettiin malliliuosta. Kokeessa käytettiin 2 litran ruostumatonta autoklaavia, johon syötettiin 1,3 litraa vettä. Reaktorissa oli jatkuva sekoitus 300 rpm:n nopeudella. Anodi oli levymäinen ja pyöreä, jonka pinta-ala oli 250 cm^2 . Katodimateriaalina käytettiin ruostumattomasta teräksestä valmistettua verkkoa (1 mm x 1 mm), jonka etäisyys anodiin oli 4 cm. Tutkimuksessa huomattiin, että kationinen punainen X-GRL:n hajotessa pH laski. Tämä johtui reaktiossa syntyvistä happamista välituotteista.

Tutkimuksen perusteella kationinen punainen X-GRL:n puhdistuksessa paras virrantiheyden arvo reaktorille on 2 mA/cm^2 , sillä muutoin joko reaktioaika tai kustannukset nousevat liian korkeiksi. Tällä arvolla 120 minuutissa saavutettiin 63,6 % väriinpoisto, mutta vain 21,6 % COD:n poisto. Korkean väriaineen poistotehon, mutta matalan COD:n poiston syynä on se, että reaktiossa typpiryhmä on helppo hajottaa, mutta sen hajottaminen edelleen oli haastavaa. Elektrolyytinä reaktiossa toimi Na_2SO_4 , mutta tutkimuksessa havaittiin, että sen konsentraatiolla on vaikutusta vain energiankulutukseen ei väriinpoiston tai COD-arvon suuruuteen. (He & Zhou:n 2008)

MMO ja BDD anodien tehokkuutta on selvitetty metyylioranssia sisältävien jätevesien puhdistuksessa. MMO-materiaali oli rutenium-pohjainen DSA (dimensionally stable anodes) ja katodimateriaalina toimi ruostumaton teräs. Anodin ja katodin välinen etäisyys oli 1 cm. Pinta-ala elektrodeilla oli kaikilla sama 3 cm^2 . Elektrolyytinä reaktiossa toimivat NaCl ja Na_2SO_4 . NaCl edistää metyylioranssin ja orgaanisten aineiden hajoamista molemmilla elektrodeilla, kun taas Na_2SO_4 läsnäollessa BDD-elektrodit hajottivat orgaanisia aineita MMO elektrodeja paremmin. (Sillanpää ym. 2011)

Metyylioranssia sisältävien jätevesien puhdistuksessa käytettiin 0,2 litran panosreaktoria. Jätevesi reagoi kaksi tuntia 50 mA/cm^2 virrantiheyden arvolla, jolloin NaCl :n läsnä ollessa saavutettiin parhaat tulokset COD:n ja TOC:n poistoon BDD- ja MMO-elektrodeilla. Kahdessa tunnissa parhaisiin tuloksiin päästiin, kun metyylioranssin konsentraatio liuoksessa oli 50 mg/l . Taulukosta 1 nähdään, että BDD-elektrodeilla saavutettiin paremmat tulokset kuin MMO-elektrodeilla. Tutkimuksesta ei käy ilmi mikä on väriinpoiston tehokkuus kahdessa tunnissa taulukon 1 olosuhteissa. Kuitenkin pH:n

ollessa 6 ja virrantiheyden 50 mA/cm^2 saavutettiin 90 minuutissa BDD-elektrodilla lähes 100 % väriaineen poisto, mutta MMO-elektrodilla sama luku oli alle 20 %. Vaikka reaktiota olisi jatkettu pidempään ei näissä olosuhteissa värinpoiston osalta päästäisi MMO-elektrodeilla parempiin tuloksiin. (Sillanpää ym. 2011)

MMO-materiaalien toimivuutta on tutkittu myös synteettisten tekstiiliteollisuuden jätevesien puhdistuksessa. Tutkimus pyrki selvittämään mahdollisuutta saavuttaa EO-menetelmän avulla niin hyviä tuloksia jätevesien puhdistuksessa, että puhdistettujen vesien uusiokäyttö tekstiiliteollisuudessa olisi mahdollista. Tyypillisiä ominaisuuksia tekstiiliteollisuudesta tulevilla jätevesillä ovat voimakas väri, korkea COD ja pH:n suuri vaihtelu. Anodimateriaalina käytössä oli erilaisilla MMO-materiaaleilla päällystettyjä verkkoja. Käytetyt materiaalit olivat Ti/TiO_2 , RuO_2 tai Ti/TiO_2 , RuO_2 , PbO_2 tai Ti/TiO_2 , SnO_2 . Pinta-ala verkolla oli $0,001 \text{ cm}^2$. Katodimateriaalina elektrolyysissä toimi ruostumattomasta teräksestä valmistettu levy. (Ahmed Basha ym. 2007)

Reaktortyyppinä tekstiiliteollisuuden jätevesien puhdistuksessa oli 0,1 litran panosreaktori, jossa käsiteltiin 0,075 litraa jätevettä. Elektrolyysi suoritettiin pH-arvolla 7 sekä eri virran tiheyksien arvoilla, jotka olivat 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 ja $0,5 \text{ mA/cm}^2$. Reaktiossa oli NaCl elektrolyytti, jonka konsentraatio oli 0,59 g/l. Taulukosta 1 voidaan nähdä optimiolosuhteet reaktiolle sekä COD:n ja TOC:n vähentyminen eri materiaaleilla. Tutkimus osoittaa, että EO-menetelmän avulla on mahdollista puhdistaa tekstiiliteollisuuden jätevesiä kyllin puhtaaksi niin, että niitä voidaan käyttää uudelleen värjäysprosessiin ilman, että värjäyksen laatu kärsii. Menetelmän käyttöönoton avulla voitaisiin merkittävästi vähentää tekstiiliteollisuuden vedenkulutusta. (Ahmed Basha ym. 2007)

Virtsahappoa sisältävissä jätevesissä on useita tyypipohjaisia yhdisteitä, jotka jätevesiin jäädessään voivat aiheuttaa haittaa niin ihmisille kuin ympäristöllekin. Tämän vuoksi olisi hyvin tärkeää löytää tehokas menetelmä niiden poistamiseksi. Tutkimuksessa pyrittiin löytämään optimiolosuhteet epäpuhtauksien hajottamiselle EO:n avulla. Virtsahappo oli synteettisesti valmistettua. Anodimateriaalina käytettiin kvaternaarisesti saostettua MMO-materiaalia, joka koostui uudeltaisesta aktiivistista ja ei-aktiivisista metalleista: Sb-Sn-Ta-Ir / Ti. Jokainen näistä metalleista toi tietynlaisia ominaisuuksia anodiin. Katodina toimi ruostumaton teräs. Molempien elektrodien efektiivinen pinta-ala oli 42 cm^2 . Koelaitteisto koostui 0,4 litran booraksilasireaktorista, jossa oli elektrodipari

2 cm etäisyydellä toisistaan ja magneettinen sekoitin. Liuokseen lisättiin H_2SO_4 :a ja NaOH :a ennen elektrolyysiä, jotta saatiin säädettyä liuoksen pH halutulle tasolle. Taulukkoon 1 on koottu tutkimuksen perusteella optimiolosuhteet ja niissä saatu COD:n poisto. Virtsahapon hajoamisprosentti taulukon 1 olosuhteissa NaCl elektrolyytin läsnäollessa (1,11 g/l) oli 97,20 %. (Sangal ym. 2019)

EO-menetelmän hyödyntämistä jäteveden puhdistamoiden jätevesien esikäsittelyssä on tutkittu BDD-elektrodeilla. Tämä avulla pyritään estämään jätevesien puhdistuksessa käytettävien onttojen kuitumembraanien likaantuminen. Tutkimuksessa käytetty jätevesi oli peräisin Espanjasta Katalonian jätevedenpuhdistamolta. Pyöreä levymainen BDD-materiaali toimi tutkimuksessa sekä anodi- että katodimateriaalina, jonka pinta-ala oli 70 cm^2 . Reaktori oli panosreaktori, jonne syötettiin 2 litraa jätevettä. Tutkimus osoitti, että esikäsittely BDD-elektrodeilla vähentää merkittävästi onttojen kuitumembraanien likaantumista. Taulukon 1 olosuhteissa membraanin yli vaikuttava paine, laski jopa 67 % likaantumisen vuoksi. Ilman esikäsittelyä sameuden poisto oli 56 %, kun taas esikäsittelyn avulla saatiin 96 % sameudesta poistettua. Esikäsittely tehosti myös ammoniumin (NH_4^+) ja nitriitin (NO_2^-) pitoisuuksien vähentymistä huomattavasti, sillä sen avulla ammonium ja nitriitti saatiin poistettua melkein 100-prosenttisesti. Huomattiin myös, että esikäsittelyä käytettäessä fosfaattien poisto tehostui. Huonona puolena kuitenkin havaittiin, että nitraatin (NO_3^-) määrä vedessä lisääntyi käsittelyn aikana. (Garcia ym. 2018)

Chandrasekar ym. (2010) tekemässä tutkimuksessa tutkittiin nahkateollisuuden suolapitoisten jätevesien puhdistamista EO-menetelmän avulla. Itse reaktori koostui sylinterin muotoisista grafiittielektrodeista, joiden pinta-ala oli 427.84 cm^2 . Analysoitavia parametrejä olivat COD:n poisto ja Kjeldahlin typen kokonaismäärä (TKN). Tutkimuksessa vertailtiin parametrien arvoja eri virrantihyden, pH:n ja NaCl pitoisuuden avulla. Taulukossa 1 on esitetty prosessiolosuhteet, joissa saavutettiin paras COD:n ja TKN:n poisto prosentti. Liuoksessa olevan NaCl :n pitoisuus oli kyseisessä tilanteessa 40 g/l. Näissä olosuhteissa TKN:n vähentyminen oli lähes 100 %. Tutkimuksen perusteella EO-menetelmällä puhdistettuja suolapitoisia jätevesiä voidaan käyttää uudelleen ilman, että epäpuhtaudet kertyisivät käyttökertojen lisääntyessä.

Ammoniakkipitoisten jätevesien puhdistusta on tutkittu EO-menetelmällä Ti/RuO_2 , Pt -anodin avulla. Elektrodi päällysmateriaaleiksi valittiin kyseinen yhdistelmä, sillä

RuO_2 :lla on pitkä käyttöikä ja korkea hapetuskyky. Platinalla taas on hyvä sähkönjohtavuus ja kyky toimia katalyyttinä reaktiossa. Anodin sekä titaanilevy katodin välimatka oli 1 cm ja aktiivinen pinta-ala niillä oli 50 cm^2 , mutta todellinen koko oli 75 cm^2 . Koelaitteistoissa jätevesi oli erillisessä dekantterilasissa, josta se pumpattiin pumpun avulla (pumppausnopeus 300 ml/s) reaktorina toimivaan akryylilevystä valmistettuun kiertovesisäiliöön. Reaktiossa NaCl toimi elektrolyytinä ja sitä lisättiin taulukon 1 olosuhteissa $0,5 \text{ g/l}$, jolloin ammoniumin poistoprosentti oli 88,3. Tutkimus osoittaa, että menetelmä on toimiva ammoniumpitoisten jätevesien puhdistukseen, sillä päästöstandardin luokan A vaatimukset (GB18918-2002) kunnalliselle jätevedenpuhdistamolle täyttyvät. (Feng ym. 2009)

Taulukko 1. Koonti tässä työssä esitetyistä elektrodimateriaaleista ja niiden käyttöolosuhteista

Anodi-materiaali	Katodi-materiaali	Jätevesi	Virtaus tiheys [mA/ cm ²]	Pinta-ala [cm ²]	Reaktoritilavuus [l]	COD [%]	TOC [%]	Reaktioaika [min]	pH alku	Reaktori	Lähde
Ti/Pt**	Titaani	Öljyteollisuus	15	15	0,5	82	-	120	6	Panos	da Silva ym. 2018
			60	63.6	1	96	-	120	6	Jatkuva-toiminen	
BDD	Titaani	Öljyteollisuus	60	15	0,5	99	-	120	6	Panos	da Silva ym. 2018
			60	63.6	1	100	-	30	6	Jatkuva-toiminen	
Grafiitti	Grafiitti	Kaatopaikan suotovesi	79,8	29	0,6	68	-	240	9,1	Panos	Awang ym. 2009
PbO ₂	Ruostumaton teräs *	kationinen punainen X-GRL sisältävä jätevesi	2	250	2	22	-	120	5 (loppu: 3,4)	Panos	He & Zhou 2008
BDD	Ruostumaton teräs	Metyylioranssia sisältävä jätevesi	50	3	0,2	82	56	120	3	Panos	Sillanpää ym. 2011
MMO (rutenium pohjainen DSA)	Ruostumaton teräs	Metyylioranssia sisältävä jätevesi	50	3	0,2	36	28	120	3	Panos	Sillanpää ym. 2011

Anodi-materiaali	Katodi-materiaali	Jätevesi	Virtaus tiheys [mA/ cm ²]	Pinta-ala [cm ²]	Reaktoritilavuus [l]	COD [%]	TOC [%]	Reaktioaika [min]	pH alku	Reaktori	Lähde
MMO* (Ti/TiO ₂ , RuO ₂) MMO* (Ti/TiO ₂ , RuO ₂ , PbO ₂) MMO* (Ti/TiO ₂ , SnO ₂)	Ruostumaton teräs	Tekstiilijätevesi	0,3	0,001	0,1	68 38 60	-	150	7	Panos	Ahmed Basha ym. 2007
MMO (Ti/Sb, Sn, Ta, Ir)	Ruostumaton teräs	Virtsahappoa sisältävä jätevesi	7,46	42	0,4	90	80	43	3,3	Panos	Sangal ym. 2019
BDD	BDD	Kunnallinen jätevesi (sis. myös teolli- suusjätevettä)	33	70	2	45	-	180	7	Panos	Garcia ym. 2018
Grafiitti	Grafiitti	Nahkatehtaan jätevedet	18	427.84	2	91	-	120	9	Panos	Chandrasekar ym. 2010
MMO (Ti/RuO ₂ , Pt)	Ti	Ammoni- umtyppeä sisältävä jätevesi	20	50	0,3	90	-	30	-	Jatkuva- toiminen	Feng ym. 2009

*Verkkomateriaali, ** pohjamateriaali/materiaali, jolla päällystetty

4.4 Materiaalien hyvät ja huonot puolet

BDD-materiaalilla on päästy hyviin tuloksiin jätevesien puhdistuksessa. Sen hyviä ominaisuuksia ovat mm. korkea korroosionkestävyys ja lämpöstabiilisuus, kovuus sekä hyvä sähkönjohtavuus. (Ahmed Basha ym. 2007) Tämän lisäksi da Silva ym. (2018) tekemän tutkimuksen pohjalta voidaan todeta, että BDD-materiaaleilla on suuri hapenmuodostumisen ylipotentiaali. Tutkimuksessa todettiin, että Ti/Pt anodilla tietyllä virrantiheyden arvolla tapahtui hapen muodostumista, mutta samaa ei tapahtunut BDD-materiaalilla. (Cerisola & Panizza 2009) BDD-materiaali on myös hyvin tehokas hajottamaan erilaisia orgaanisia epäpuhtauksia (da Silva ym. 2018).

BDD-materiaaleilla on paljon hyötyjä, mutta on niillä muutamia heikkouksiakin kuten kallis hinta. Tämän lisäksi materiaalille on vaikea löytää sopiva tukiaine, ohuen timanttikerroksen kerrostamista varten. Useat materiaalit, joita voitaisiin käyttää tukiaineena vakaan timanttikalvon muodostamiseksi, eivät sovellu suuriin mittakaavoihin niiden kalleuden takia. (Cerisola & Panizza 2009)

MMO-materiaaleissa on yleisimmin käytetty IrO_2 , RuO_2 , SnO_2 ja PbO_2 pinnoitteita. Näistä pinnoitemateriaaleista IrO_2 :lla ja RuO_2 :lla on matalimmat hapen muodostumispotentiaalit. Tästä seuraa hapen muodostumisen kilpailu orgaanisten aineiden hapettumisen kanssa. Niin kuin kappaleessa 4.1 todettiin, hapen muodostuminen on hyvin haitallinen ilmiö EO:ssa. SnO_2 :lla ja PbO_2 :lla hapen muodostumispotentiaali on suurempi. PbO_2 :lla pinnoitemateriaalina on samat hyvät puolet ja ongelmat kuin sellaisenaan elektrodina toimiessaan, jota käsitellään myöhemmin tässä alakappaleessa. SnO_2 on hyvin stabiili ja sähkökemiallisesti sekä elektrokatalyyttisesti aktiivinen materiaali. IrO_2 :lla tai RuO_2 :lla ei ole yhtä hyvä sähkökemiallisia ja elektrokatalyyttisiä ominaisuuksia. SnO_2 - ja PbO_2 -elektrodit ovat osoittaneet käytetyimmistä materiaaleista parhaita tuloksia sähkökemiallisessa hapetuksessa. (Subba Rao & Venkatarangaiah 2014)

Ylipäättään MMO-materiaalien hyväpuoli on, että materiaaliin voidaan saostaa eri aineita, jotta siihen saadaan haluttuja ominaisuuksia. Esimerkiksi Ti/Sb,Sn,Ta,Ir anodissa kaikilla saostetuilla aineilla on jokin merkitys. Iridium (Ir) tuo materiaaliin kestävyyttä, jonka ansiosta sillä on pitkä käyttöikä. Tantaali (Ta) taas mahdollistaa korkeiden virrantiheyksien käytön ilman, että siitä aiheutuu vauriota anodiin. Tina (Sn) tuo anodiin

lisää aktiivisia kohtia, joka lisää materiaalin aktiivisuutta. Antiomi (Sb) lisää anodin johtokykyä ja madaltaa hapen muodostumisen ylipotentiaalia. (Sangal ym. 2019)

PbO₂-elektrodien hyviä puolia on niiden halpuus, valmistamisen helppous ja hyvä johtokyky. Lisäksi materiaali on kemiallisesti stabiili ja sillä on korkea hapen muodostumispotentiaali. (Cerisola & Panizza 2009) Materiaalin huonona puolena on lyijyn mahdollinen liukeneminen puhdistettavaan veteen elektrolyysin aikana. Lyijy on hyvin vaarallista päästessään elimistöön, jonka vuoksi materiaalin käyttö teollisuudessa on rajoitettua. (Cerisola & Panizza 2009; Shestakova & Sillanpää 2017)

Jalometallilla kuten platinalla päällystettyjen anodien huono puoli da Silva ym. (2018) tekemän tutkimuksen mukaan on hapen muodostumisen haitallinen sivureaktio. Tämä aiheuttaa anodin tehokkuuden heikkenemistä, minkä vuoksi hapenmuodostumista pidetään haitallisena. Alhaisia virrantiheyksiä käytettäessä tällä platinalla pinnoitetulla anodilla saadaan kohtuullisen hyviä puhdistustuloksia. Platinalla päällystetyn anodin hyviä ominaisuuksia on pitkä käyttöikä, hyvä johtokyky ja kemiallinen stabiilisuus (Dubey ym. 2017).

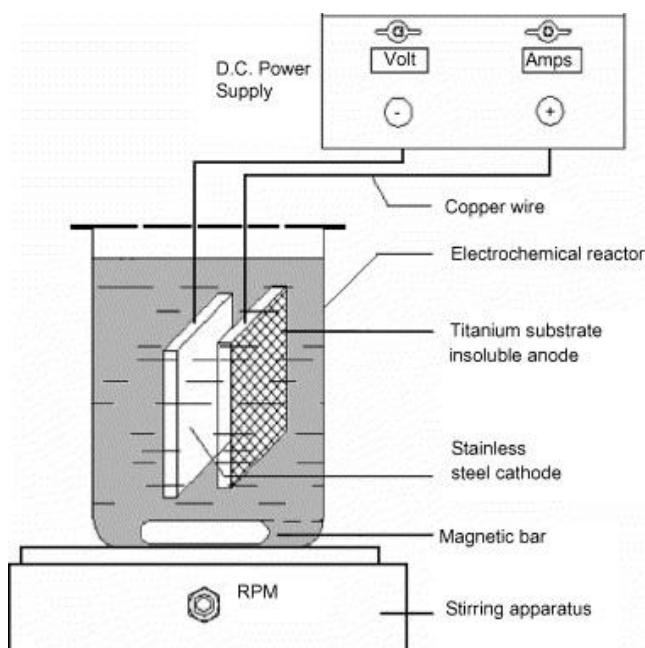
Grafiittielektrodit ovat edullisia ja tehokkaita pienillä jännitteen ja virran arvoilla (Gattrell & Kirk 1990). Niiden ongelmana on huono korroosionkestävyys sekä tehottomuus, joka aiheutuu korroosiosta. Erityisen paljon korroosiota tapahtuu pienillä virrantiheyden arvoilla ja matalilla epäpuhtauksien pitoisuuksilla. (Awang ym. 2009).

5 KÄYTÄNNÖN TOTEUTUS

Tähän kappaleeseen on valittu muutamia aikaisemmissa kappaleissa käsiteltyjä tutkimuksia, joiden laitteistoon ja kustannuksiin syvennytään tarkemmin. Tämä helpottaa käytännön toteuttamista, kun saadaan tarkempaa tietoa aikaisemmin kootuista reaktoreista. Lisäksi materiaalien valintaan vaikuttaa taloudellisuus, joten tässä käsitellään kahden tehokkaimman materiaalin energiankulutusta.

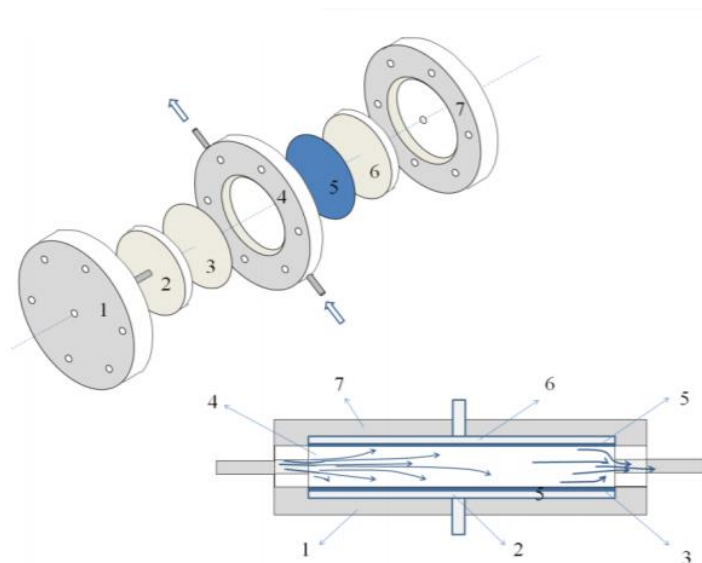
5.1 Laitteisto

EO:ssa voidaan käyttää, joko jatkuvatoimista- tai panosreaktoria. Kuvassa 2 on yksinkertainen panosreaktori. Reaktorissa on 0,1 litran kokoinen lasiastia, jossa on 0,075 litraa jätevettä. Lasiastian päällä on PVC muovista valmistettu kansi, johon anodi ja katodi on mahdollista kiinnittää. Lisäksi kanteen on mahdollista asentaa lämpömittari ja säännöllinen näytteenotto on mahdollista ilman kannen irrottamista. Reaktorissa sekoitus tapahtuu magneettisekoittimen avulla. Virtalähde on kiinnitetty elektrodien kuparilangan avulla. Materiaalina tässä laitteistossa oli käytetty ruostumattomasta teräksestä valmistettua katodilevyä ja MMO materiaalista valmistettua verkkomaista anodia. (Ahmed Basha ym. 2017)



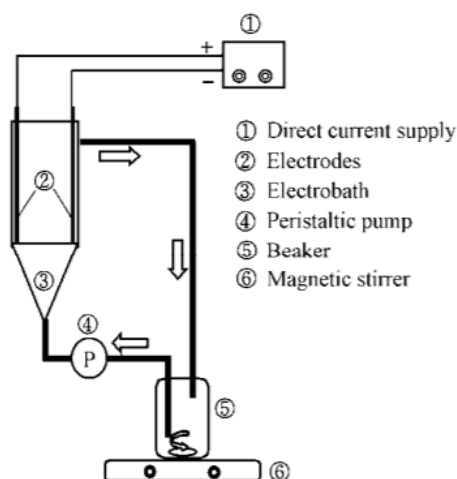
Kuva 2. Yksinkertainen kannellinen panosreaktori (Ahmed Basha ym. 2017). (Kuva julkaistaan kustantamo Elsevier luvalla)

Jatkuvatoimisessa reaktorissa jätevettä kierrätetään jatkuvasti reaktorin läpi. Kuvassa 3 on esimerkki jatkuvatoimisesta kennoreaktorista. Tutkimuksessa litran säiliöstä kierrätettiin jätevettä reaktoriin 310 l/h. Kuvan 3 läpileikkaus havainnollistaa hyvin virran kulkeutumista reaktorin läpi. Anodina reaktorissa käytettiin BDD- tai Ti/Pt-levyä (3) ja katodina oli titaanilevy (5). Elektrodit olivat kuvan 3 mukaisesti pyöreitä. Niiden pinta-ala oli 63.5 cm^2 ja etäisyys toisistaan oli 1,2 cm. Reaktorin osaa (7) kutsutaan katodiseksi osaksi ja osaa (1) anodiseksi osaksi. Sähköisiä kontakteja ovat osat (2) ja (6), kun taas (4) kuvaa reaktorin elektrolyyttistä tilaa. Virtalähteen avulla saatiin säädettyä haluttu virrantiheys reaktoriin. (da Silva ym. 2018)



Kuva 3. Jatkuvatoiminen kennoreaktori (da Silva ym. 2018). (Kuva julkaistaan CC BY-lisenssillä)

Kuvan 4. mukaisessa reaktorissa on akryylilevyistä muodostettu kiertovesisäiliö (3), jonka tilavuus on 0,3 litraa. Pumppu (4) kierrättää jätevettä 0,1 l/s yhden litran dekanterilasista (5) kiertovesisäiliöön. Levymäinen MMO anodi ja titaani katodi sijaitsevat kiertovesisäiliössä. Dekanterilasissa on sekoitus, jonka avulla liuos saadaan pysymään homogeenisenä. Sekoitin toimii samalla periaatteella kuin kuvan 2 sekoitin. Virta tuodaan reaktoriin virtalähteen (1) avulla, jolla voidaan syöttää tasavirtaa niin, että jännitettä voidaan säätää 0–50 V ja virtaa 0–5 A välillä. (Feng ym. 2009)



Kuva 4. Jatkuvatoiminen reaktori, joka toimii kiertovesisäiliön avulla (Feng ym. 2009).
 (Kuva julkaistaan CC BY –lisenssillä)

5.2 Kustannukset

Da Silva ym. (2018) tekemässä tutkimuksessa käytettiin kahta anodimateriaalia ja kahta erilaista reaktoria. Toinen reaktoreista oli kuvan 4 mukainen jatkuvatoiminen reaktori ja toinen panosreaktori. Energiankulutus jatkuvatoimisella reaktorilla Ti/Pt elektrodilla oli $29,76 \text{ kWh/m}^3$ kun taas BDD anodilla se oli $14,16 \text{ kWh/m}^3$. Olosuhteet olivat taulukon 1 mukaisia, jolloin saavutettiin parhaat mahdolliset puhdistustulokset. Energiankulutus BDD-materiaalilla oli pienempi kuin Ti/Pt-elektrodilla. Tämä osoittaa, että BDD-elektrodi on MMO-elektrodia tehokkaampi. Todellisuudessa energian kulutus on tätäkin pienempi, sillä lähes täydellinen puhdistus saavutettiin jo puolessa tunnissa. Ti/Pt elektrodilla taas todellinen energiankulutus oli tätäkin suurempi, sillä parhaan puhdistustuloksen saavuttamiseen vaaditaan 2 tuntia. Panosreaktorilla energiankulutus oli Pt/Ti-elektrodilla $0,78 \text{ kWh/m}^3$ ja BDD-elektrodilla $78,0 \text{ kWh/m}^3$. Tässä BDD-anodilla energiankulutus oli valtavasti suurempi, sillä Ti/Pt-elektrodilla virrantiheys oli pienempi kuin BDD-elektrodilla.

Metyylioranssin hajoamista tutkittiin MMO- ja BDD-anodeilla. Tässä tutkimuksessa ei käy ilmi energiankulutusta taulukon 1. mukaisissa olosuhteissa. Tutkimuksen perusteella kuitenkin nähdään, että värin, COD:n ja TOC:n poistaminen on BDD-elektrodeilla kustannustehokkaampaa kuin MMO-elektrodeilla. Esimerkiksi energiankulutuksen ollessa 10 kWh/m^3 COD:n poisto oli MMO:lla vain 20 % kun taas BDD:llä se oli noin

80 %. TOC:n poisto tällä energiankulutuksella oli MMO:lla 15 %, mutta BDD:llä se oli 45 %. Näin suurilla energiankulutuksilla väriaineen poistuminen oli molemmilla materiaaleilla lähes 100 %. Prosessissa, jonka tavoitteena olisi poistaa vain väriainetta EO:n avulla, saataisiin hyvä tulos huomattavasti alhaisemmilla energiankulutuksilla. BDD-materiaalilla päästiin täydelliseen väriaineen poistumiseen jo 2–3 kWh/m³. Tällä energiankulutuksella saatiin MMO-materiaalin avulla väriaineesta poistettua vain noin 40 %. Tämäkin osoittaa, että BDD-materiaalilla saavutetaan paremmat tulokset pienemmällä energiankulutuksella. Kaikissa edellä mainituista tilanteista virran tiheys on 50 mA/cm² ja pH 3. (Sillanpää ym. 2011)

Jätevesienpuhdistusta tutkittiin panosreaktorilla BDD-elektrodien avulla. Taulukon 1 mukaisissa olosuhteissa, jolloin virrantiheys oli 33 mA/cm² ja energiankulutukseksi saatiin 29,8 kWh/m³. Tällä energiankulutuksella päästiin parhaaseen mahdolliseen tulokseen puhdistuksen kannalta. (Garcia ym. 2018)

Statistics Explained (2020) mukaan keskimääräinen sähkönhinta Suomessa muille kuin kotitalouskäyttäjille oli vuonna 2019 noin 0,9 €/kWh. Artikkelissa kotitalouksien ulkopuolelle luokiteltavia käyttäjiä ovat sellaiset, jotka kuluttavat vuodessa 500 MWh - 2 000 MWh. Tämän hinnan avulla lasketaan EO-laitteiston käyttökustannukset eri tutkimuksissa käytetyille materiaaleille. Käyttökustannukset voidaan laskea, jos tiedetään laitteiston energiankulutus. Taulukosta 2 voidaan nähdä energiankulutuksesta aiheutuvat kustannukset eri materiaaleille ja reaktorityypeille.

Taulukko 2. Esimerkki energiankulutuksesta aiheutuvista kustannuksista eri materiaaleille.

Materiaali	Reaktori	Reaktioaika [h]	Energiankulutus [kWh/m ³]	Hinta per. tunti [€/m ³]
Ti/Pt	Jatkuvatoiminen	2	29,76	26,78
	Panos	2	0,78	0,70
BDD	Jatkuvatoiminen	0,5	14,16	12,74
	Panos	2	78,00	70,0
MMO	Panos	-	10,00	9,0
BDD	Panos	-	10,00	9,0
BDD	Panos	2	29,8	26,82

Suomessa jätevesipuhdistamoiden käyttökustannukset ovat keskimäärin 0,4 €/m³ (Laitinen ym. 2014). Taulukosta 2 voidaan nähdä, että EO:ssa ne ovat huomattavasti suurempia. Korkeat käyttökustannukset ovat seurausta suuresta energiankulutuksesta, joka on yksi EO:n keskeisistä ongelmista. Epäpuhtauksien hajottamiseen tarvittavat virrantiheydet ovat suuria ja reaktioaika on pitkä, josta seuraa suuri energiankulutus. Esimerkiksi elektrokoagulaatiossa keskimääräinen reaktioaika on alle 60 min, kun taas EO:ssa se on yleisimmin 2 tuntia (Kuokkanen 2016b). Parhaaseen mahdolliseen tulokseen pääseminen vaatii yleensä kaksinkertaisen hinnan verrattuna taulukon 2 arvoihin. Tulee kuitenkin huomioida, että aina ei tarvitse päästä materiaalin parhaaseen mahdolliseen puhdistustulokseen. Tällöin reaktioaika voi olla lyhyempi tai virrantiheys pienempi, jolloin myös kustannukset ovat pienempiä.

Korkeisiin kustannuksiin vaikuttaa myös liuoksessa olevien epäpuhtauksien konsentraatio. Useissa tutkimuksissa jätevesiä käsiteltiin ainoastaan EO:n avulla. Tällöin epäpuhtauspitoisuudet ovat korkeita verrattuna esikäsiteltyihin jätevesiin. Jätevesienpuhdistamoilla on käytössä useita eri menetelmiä. EO-menetelmä tulisi niiden rinnalle. EO:n avulla ei siis suoriteta puhdistusta alusta loppuun, vaan EO:n avulla voitaisiin suorittaa tietty osa puhdistuksesta, kuten väriaineen poisto tai joidenkin tyyppiyhdisteiden poistaminen. Joillain materiaalilla päästiin lähes täydelliseen puhdistustulokseen. Tällaisia materiaaleja voisi hyödyntää puhdistuksen viimeistelyssä. Näillä keinoilla voitaisiin lyhentää reaktioaikaa. Lisäksi jo aikaisemmin tässä tutkielmassa esiin tullut aurinkoenergian käyttö voisi olla toimiva ratkaisu energian kulutuksesta aiheutuvien kustannusten pienentämiseksi.

JOHTOPÄÄTÖKSET

Kirjallisuusselvityksen pohjalta voidaan sanoa, että EO:n avulla olisi mahdollista puhdistaa tehokkaasti erilaisia jätevesiä. Menetelmän avulla saavutettiin hyviä tuloksia niin COD:n kuin väriaineenkin poistossa. Tämä vaatii kuitenkin oikeanlaisen elektrodimateriaalin. Tekemäni kirjallisuuskatsauksen perusteella eniten tutkimuksia löytyy BDD- ja MMO-materiaaleista. Näiden lisäksi tutkimuksia löytyy myös grafiitti-, jalometalli- ja lyijyoksidi elektrodeista. Katodimateriaalina on yleisemmin ruostumaton teräs, mutta myös titaania tai anodin kanssa yhtenevää materiaalia käytetään.

Eri tutkimukset osoittivat, että enkin BDD-materiaalit ovat tähän mennessä tutkituista materiaalista tehokkaimpia sähkökemiallisessa hapetusmenetelmässä. Tämä lisäksi MMO-materiaaleilla on päästy hyviin tuloksiin, vaikka niiden tulokset eivät niin hyviä kuin BDD-materiaalien. Kaikista huonoin materiaali on grafiitti, sillä siinä tehokkuus kärsi korroosion vuoksi. Jalometalli- kuten platinaelektrodit osoittivat hyviä tuloksia COD:n poistossa, mutta tälläkin materiaalilla ongelmana oli korroosion aiheuttama tehokkuuden lasku. PbO₂-elektrodien avulla saadaan suhteellisen hyvin poistettua väriainetta, mutta COD-arvoa ei saada laskemaan riittävästi. Lisäksi elektrodeista saattaa liueta haitallista lyijyä veteen.

LÄHDELUETTELO

Ahmed Basha, C., Balasubramanian, N. & Mohan, N., 2007. Electrochemical oxidation of textile wastewater and its reuse. *Journal of Hazardous Materials*, 147, 644-651.

Alvarez-Guerra, E., Dominguez-Ramos, E. & Irabien, A., 2011. Photovoltaic solar electro-oxidation (PSEO) process for wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, 170, 7-13.

Artioli, Y., 2008. Adsorption. Teoksessa: Jørgensen, S. E. (toim.) *Encyclopedia of ecology*. Painos 1. Amsterdam: Elsevier B.V., 60-64 s. ISBN: 978-0-444-52033-3

Awang, Z.B., Aziz, H.A., Bashir, M.J.K., Farooqi, I.H., Isa, M.H., Kutty, S.R.M. & Mohajeri, S., 2009. Landfill leachate treatment by electrochemical oxidation. *Waste Management*, 29, 2534–2541.

Bhatnagar, A., Sillanpää, M. & Särkkä, H., 2015. Recent developments of electro-oxidation in water treatment — A review. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 754, 46-56.

Boveris, A., 1998. Biochemistry of free radicals: from electrons to tissues. *Medicina*, 58, 350-356.

Brillas, E. & Martínez-Huitlea, C. A., 2009. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 87, 105-145.

Brillas, E., Oturan, M. A., Panizza, M., Rodrigo, M. A. & Sirés, I., 2014. Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review. *Environmental Science and Pollution Research*, 21, 8336–8367.

Cerisola, G. & Panizza, M., 2009. Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. *Chemical reviews*, 109, 6541–6569.

Chandrasekar, R., Krishnan, S., Ramanaiah, B., Saravanan, P. & Sundarapandiyam, S., 2010. Electrochemical oxidation and reuse of tannery saline wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 180, 197-203.

da Silva, D.R., de Araújo, D.M., de Oliveira Campos, V., do Amaral, L. B., Martínez-Huitle, C. A. & Solano A. M. S., 2018. Electrochemical treatment of Produced Water using Ti/Pt and BDD anode. *International journal of electrochemical science*, 13, 7894 – 7906.

Dubey, B. K., Gupta, A. K. & Mandal, P., 2017. Review on landfill leachate treatment by electrochemical oxidation: Drawbacks, challenges and future scope. *Waste Management*, 69, 250-273.

Feng, C-P., Gong, B. & Hu, W-W., 2009. Electrochemical oxidation of ammonia-containing wastewater using Ti/RuO₂-Pt electrode. *Water Science and Engineering*, 2, 103–109.

Ferro, S. & Martínez-Huitle, C. A., 2006. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. *Chemical Society Reviews*, 35, 1324-1340.

Flora, J. R.V., Josepha, L., Juna, B-M., Park, C. M. & Yoon, Y., 2019. Removal of heavy metals from water sources in the developing world using low-cost materials: A review. *Chemosphere*, 229, 142–159.

Garcia, G., Gonzalez-Olmos, R. & Penadés, A., 2018. Electro-oxidation as efficient pretreatment to minimize the membrane fouling in water reuse processes. *Journal of Membrane Science*, 552, 124-131.

Gattrell, M. & Kirk, D. W., 1990. The electrochemical oxidation of aqueous phenol at a glassy carbon electrode. *The Canadian journal of chemical engineering*, 68, 997-1003.

He, J. & Zhou, M., 2008. Degradation of cationic red X-GRL by electrochemical oxidation on modified PbO₂ electrode. *Journal of Hazardous Materials*, 153, 357-363.

Hokajärvi, A-M., Hämäläinen, A., Pitkänen, T., Meriläinen, P., Miettinen, I. T. & Moilanen, M., 2018. Juomavesien epäpuhtauksien poistotekniikat talous- ja jätevesilaitoksilla. 103 s. ISBN 978-952-343-260-4

Kuokkanen, V., 2016a. Utilization of electrocoagulation for water and wastewater treatment and nutrient recovery: techno-economic studies. Oulu: Oulun Yliopisto, 114 s. ISBN 978-952-62-1108-4

Kuokkanen, V., 2016b. Water Treatment by Electrocoagulation. Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry, John Wiley & sons. DOI: 10.1002/9781119951438.eibc2452

Laitinen, J., Nieminen, J., Saarinen, R. & Toivikko (toim.), S., 2014. Paras käyttökelpoinen tekniikka (BAT), Yhdyskuntien jätevedenpuhdistamot. Helsinki: Ympäristöministeriö. 81 s. ISBN 978-952-11-4286-4

Martínez-Huitle, C. A., Rodrigo, M. A., Scialdone, O. & Sirés, I., 2015. Single and Coupled Electrochemical Processes and Reactors for the Abatement of Organic Water Pollutants: A Critical Review. Chemical reviews, 24, 13362–13407.

Oravainen, R., 1999. Vesistötulosten tulkinta–opasvihkonen [verkkodokumentti]. Tampere: Kokemäenjoen vesistön vesiensuojeluyhdistys ry. Saatavissa: <https://kvvy.fi/wp-content/uploads/2015/10/opasvihkonen.pdf> [viitattu 16.11.2020]. 26 s.

Sangal, V. K., Singla, J. & Verma, A., 2019. Applications of doped mixed metal oxide anode for the electro-oxidation treatment and mineralization of urine metabolite, uric acid. Journal of Water Process Engineering, 32, 2214-7144.

Shestakova, M. & Sillanpää, M., 2017. Electrode materials used for electrochemical oxidation of organic compounds in wastewater. Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, 16, 223-238.

Sillanpää, M., Särkkä, H. & Zhou, M., 2011. A comparative experimental study on methyl orange degradation by electrochemical oxidation on BDD and MMO electrodes. Separation and Purification Technology, 78, 290-297.

Sonune, A. & Ghate, R., 2004. Developments in wastewater treatment methods. *Desalination*, 167, 55–63.

Statistics Explained, 2020. Sähkön hintatilastot, Muilta kuin kotitalouskäyttäjiltä perityt sähkön hinnat [verkkodokumentti]. Saatavissa: https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Electricity_price_statistics/fi#Muilta_kuin_kotitalousk.C3.A4ytt.C3.A4jilt.C3.A4perityt_s.C3.A4hk.C3.B6n_hinnat [viitattu 5.11.2020].

Subba Rao, N. A. & Venkatarangaiah, V. T., 2014. Metal oxide-coated anodes in wastewater treatment. *Environmental Science and Pollution Research*, 21, 3197–3217.

Yang, Y. & Hoffmann, M. R., 2016. Synthesis and Stabilization of Blue-Black TiO₂ Nanotube Arrays for Electrochemical Oxidant Generation and Wastewater Treatment. *Environmental Science & technology*, 50, 11888-11894.